

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-189322

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

B 01 D 53/04  
A 23 L 3/36  
B 01 D 53/34

識別記号

116

庁内整理番号

Z-8516-4D  
Z-7235-4B  
B-8014-4D※

⑭ 公開 平成1年(1989)7月28日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全8頁)

⑮ 発明の名称 脱臭装置

⑯ 特 願 昭63-10602

⑰ 出 願 昭63(1988)1月22日

⑱ 発 明 者 川 島 正 栄 栃木県下都賀郡大平町大字富田800 株式会社日立製作所  
栃木工場内

⑲ 発 明 者 中 礼 司 栃木県下都賀郡大平町大字富田800 株式会社日立製作所  
栃木工場内

⑳ 発 明 者 角 田 照 夫 栃木県下都賀郡大平町大字富田800 株式会社日立製作所  
栃木工場内

㉑ 発 明 者 亀 田 宮 吉 栃木県下都賀郡大平町大字富田800 株式会社日立製作所  
栃木工場内

㉒ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉓ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

脱臭装置

2. 特許請求の範囲

1. 吸着材を設置して臭気を除去する脱臭装置において、前記臭気成分を吸着する吸着材の表面に光触媒を付加した、または吸着材に光触媒を練込んだ部材と、前記光触媒を励起させる励起源とを設けたことを特徴とする脱臭装置。

2. 吸着材をハニカム状に形成し、ハニカム孔に通風しながら光触媒を励起させる特許請求の範囲第1項に記載の脱臭装置。

3. 吸着材をハニカム状に形成し、ハニカム孔に通風しながら臭気成分を吸着して集めておき間欠的に光触媒を励起させる特許請求の範囲第1項に記載の脱臭装置。

4. 吸着材が活性炭、ゼオライト、多孔質のセラミック、シリカゲルの単体またはその複合体から成る特許請求の範囲第1項に記載の脱臭装置。

5. 光触媒は酸化チタン、酸化タングステン、酸

化亜鉛などの金属酸化物の単体またはその複合体から成る特許請求の範囲第1項記載の脱臭装置。

6. 吸着材の吸着細孔より充分大きい粒径をもつ光触媒を吸着材表面に付加させた特許請求の範囲第1項記載の脱臭装置。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は脱臭装置に関する。

[従来の技術]

従来より用いられている脱臭装置は、通風路に活性炭等の脱臭剤が入ったケースを配置し、臭気成分をこの吸着剤に吸着させて除去する方式のものが用いられている。

この種の脱臭装置としては例えば実開昭47-22566号公報にその一例が開示されている。

[発明が解決しようとする課題]

上述したように、従来の脱臭装置は、臭気成分を活性炭等の吸着剤に吸着させて除去するものであるが、この場合吸着剤が濃度の高い被吸着物質

にさらされると、短時間で効果が減少し、長期にわたって脱臭効果を良好に保持することが困難となる虞がある。

本発明は、脱臭効果を長期にわたり良好に保持する脱臭装置を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記課題は臭気成分を吸着する吸着剤の表面に光触媒を付加、または吸着剤に光触媒を練込み、光触媒励起源より放射する励起光で励起すると、吸着剤中の臭気成分は光触媒の作用で徐々に分解され、脱臭効果を長期間保持させることにより達成される。

〔作用〕

本発明の脱臭装置は、例えば吸着剤の表面に光触媒層を形成し、この光触媒層を励起させる光源より光を照射して光触媒を励起させ、吸着剤に吸着された臭気成分を分解して脱臭効果を長期間保持させるものである。すなわち脱臭装置内通風路を通過する臭気成分のうち分解速度の速い成分は励起光により光触媒表面に生じるOHラジカル

を形成する吸着材の表面に金属酸化物から成る光触媒の粒子を示す。7は吸着材の母材である活性炭である。7a、7b、7cは活性炭が有する細孔であり、数十オングストロームの細孔である。8は光触媒の微粒子であり、活性炭7の表面に多数付加させる。この微粒子は数百オングストロームの径をもち、活性炭の細孔径の10倍と大きく吸着材の細孔をふさがらないよう充分の大きさをもつよう選択する。次に光触媒の作用について説明する。

光触媒となる金属酸化物の粒子は半導体であり、第4図のDに示すようなバンドギャップを有している。Bは価電子帯であり、Dは伝導帯を示している。この半導体に紫外線ランプ4から発生する紫外線(UV:波長=254nm)を照射させると価電子帯Bにある電子e<sup>-</sup>が紫外線(UV)のエネルギーを得て伝導帯Dに飛び上がり、電子e<sup>-</sup>が飛び出た正孔h<sup>+</sup>が価電子帯にできる。この状態が光触媒の励起状態である。この励起状態における半導体即ち光触媒の表面からOHラジカルが

酸化作用により、すみやかに酸化分解される。この場合、分解速度の速い臭気成分は吸着剤に吸着されるが、吸着されることにより吸着剤表面の臭気成分の濃度が高くなるので励起光を繰返し照射させることにより効率よく除去することができる。

このような動作を行なうことにより吸着剤を常にリフレッシュして脱臭性能を長期間にわたり安定に保つことができる。

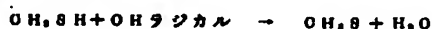
〔実施例〕

本発明の一実施例を第1図～第5図により説明する。1は吸着材であり、表面積を大きくする目的からハニカム状に形成し、多数のハニカム状孔2を有している。3はハニカム状に形成した吸着材の表面に付加した光触媒である。光触媒3は吸着材1に混練してもよい。4は光触媒を励起させる励起源である。本実施例においては紫外線ランプを示している。5は紫外線ランプのソケットである。第2図において、6はハニカム状に形成した吸着材の周囲に設けた緩衝バンドである。第3図は第1図の部分拡大図であり、ハニカム活性炭

発生する。

正孔(h<sup>+</sup>) + 表面水酸基(OH<sup>-</sup>) → OHラジカル

このOHラジカルは酸化力が非常に強い。吸着材にファンデルワールスの力により吸着されている臭気成分で特に悪臭成分として知られているメチルメルカプタン(CH<sub>3</sub>SH)の酸化分解を例にとると、次式の化学反応によって酸化分解が起こり悪臭がなくなる。



他の悪臭成分もOHラジカルは酸化力によって酸化分解し吸着材1に集めた臭気を脱臭することができる。光触媒としてアナターゼ結晶の酸化チタンを用い、吸着材に活性炭を用いた時の実験結果を第5図に示す。内容積250Lの容器にジメチルサルファイドを5ppm入れ脱臭装置を運転したときの臭気ガス残存率、即ちジメチルサルファイドの残存率を求めた結果が第5図である。横軸に時間を示し、縦軸に臭気ガスの残存率を示す。Aはジメチルサルファイドの自然減衰である。B

## 特開平1-189322 (3)

は吸着材を用いず金属板にアナターゼ結晶の酸化チタンを付加し紫外線ランプを点灯したときの減衰特性を示している。Oは吸着材としてハニカム状の活性炭を用い、その表面にアナターゼ結晶の酸化チタンを付加させたときの減衰特性を示している。Bの特性から光触媒のみ使用しても臭気濃度は低下し、脱臭が行なわれていることが判る。吸着材を使用すると吸着材に臭気を集めて分解することができるので脱臭のスピードが速くなることとが実証できた。脱臭は臭気を流しながら紫外線ランプを点灯させ連続的に脱臭するが、吸着材のファンデルワールス力による吸着が速く行なわれることから、吸着材に臭気成分を集めてから紫外線ランプを点灯させる間欠照射によっても脱臭できる。ハニカム状に吸着材を形成すると外周部はもろくなるので外周に緩衝バンドを設けることにより外周部の割れ等を防止でき、実用範囲が広がる。吸着材としてはハニカム活性炭を用いる。ハニカム活性炭は焼成温度が1,000℃と高温であるので有機物が含まれないから紫外線照射に対

しても充分実用できるものである。第6図にハニカム活性炭の製造工程を示す。また第7図にアナターゼ結晶を有するチタニアゾルにハニカム活性炭を浸漬させハニカム活性炭表面にアナターゼ結晶のチタニア粒子、即ち光触媒を付加させる工程を示した。吸着材はハニカム活性炭にかぎらず吸着材であれば、ゼオライト、多孔質のセラミック、シリカゲルを用いても同様の脱臭性能が得られる。光触媒もアナターゼ結晶の酸化チタンにかぎらず酸化チタン、酸化タングステン、酸化亜鉛などの金属酸化物の単体およびその複合体を用いても同様の脱臭性能を得ることができる。光触媒を励起させる励起源は次の表に示すように光触媒固有のバンドギャップ以上のエネルギーを与えることが必要である。

吸着材の形状はできるだけ表面積を大きくとることが脱臭性能の改善となることから、ハニカム状の他にスポンジ状、網状、同心円状、同心角状にでき実装する機器に合わせて選定できる。また吸着材の吸着性能を低下させないため吸着材表面

に付加させる光触媒の粒径は吸着材の吸着細孔より充分大きくとることが必要である。本発明による脱臭装置を冷蔵庫に実装した具体例を次に説明する。

半導体のバンドギャップ及びそれに相当する光の波長

半 導 体	バンドギャップ エネルギー	励起させる 光源の波長
酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )	3.0 eV	413 nm
酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ )	2.8	443
二三酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	2.2	564
ひ素ガリウム ( $\text{GaAs}$ )	1.4	886
硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ )	1.2	1033

励起させる光源の波長 =  $\frac{1240}{\lambda}$

冷蔵庫への実施例を第8図により説明する。第8図は本発明の脱臭装置を冷蔵庫に設置した場合の一実施例を示す縦断面図である。

第8図において、9は冷蔵庫、10は冷凍室、11は冷蔵室、12は冷気通路である。13は本発明の脱臭装置で、14は繊維状活性炭、15はハニカム状活性炭、16はそれぞれの表面に形成した光触媒層、17は紫外線ランプ、18、19は遮光板を示す。20は冷気を発生する冷却器、21は冷気送風用ファン、22は冷凍室2、冷蔵室11を区画する中仕切である。

この実施例を示す冷蔵庫では、冷却器20より生じた冷気は送風ファン21の動作により、図の矢印に示すように冷凍室10および冷蔵室11より冷気通路12を通過して循環する。

本発明の脱臭装置13は冷気通路12の中にセットされ、光触媒励起用光源として紫外線ランプ17を中央にしてその周辺部に吸着剤としてハニカム状活性炭15、繊維状活性炭14が配置され、それぞれの表面に光触媒層16が形成してある。

## 特開平1-189322 (4)

光触媒16には例えばゾル状に形成されたアナターゼ型二酸化チタンに上記の各活性炭14および15を浸漬し、ついで乾燥させた微粉状のアナターゼ型二酸化チタンが用いられている。

紫外線ランプ17を点灯せず、通風のみを行なった場合は各活性炭14、15の吸着により脱臭を行なうことになる。紫外線ランプ17を点灯すると光触媒層16が励起状態となり、各活性炭の吸着した臭気成分を分解すると同時に通風していれば、流入空気中の臭気も分解する。

光触媒は光エネルギーを化学的エネルギーに変換する物質であり、バンドギャップ（二酸化チタンの場合3.0V、光の波長として約410nm）以上のエネルギーを与えると価電子帯にある電子が伝導帯に飛越して二極分化した状態となり、伝導体の電子や価電子帯に生じた正孔が化学的反応を誘引することになる。例えば光触媒表面に存在する水酸基OH<sup>・</sup>が上記の正孔によりラジカルの状態となり、このOHラジカルが活性種となり臭気成分を酸化分解することになる。この場合、臭

気成分のうち分解されやすいものは各活性炭14、15に吸着される前に分解し、分解速度の違い臭気成分は各活性炭14、15に吸着して凝縮した後、表面の光触媒層16により表面から徐々に分解する。

紫外線の照射は連続照射でも、あるいは間欠照射でも何れを用いてもよい。光触媒の分解量と紫外線の量にはほぼ比例関係があり、紫外線強度を適切に選定することにより、例えば1日に1～2時間照射でもあるいは冷蔵庫の除霜運転時に同期してもよい。

なお光触媒層の材料としてはアナターゼ型二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)の他に酸化亜鉛(ZnO)、三酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)等を用いて好結果を得ることができる。吸着剤としては活性炭の他に、ゼオライト、多孔質セラミック等も使用できる。

本脱臭装置の運転動作を詳細に説明すると、脱臭器に送風するファンの運転、および吸着材に添加した光触媒を励起させる光源の運転状況は第9

図に示すとおりである。第9図の横軸は経過時間を示している。縦軸は各運転動作項目を示す。スタート時を0とすればファン(1)の運転時間、即ち0～6間では第9図に示すように吸着(3)作用を行ない、6～8間のファン(1)を停止させている時間は光源(2)を点灯させて吸着材に添加させた光触媒の作用により吸着した臭気成分を分解(4)させる。8～9間で再びファン(1)を運転させると同時に光源(2)を消灯させると0～6間で再び吸着(3)が行なわれる。前記吸着(3)と分解(4)を繰り返すことにより脱臭装置としての作用を成す。なお第9図に図示していないがファンの運転と同期させ、ファン運転中は光源も同時に点灯させるようにしても吸着と分解は同時に行なえるので同様の作用をなす、例えば脱臭装置運転ボタンを押すとファンと光源は同時に運転でき任意の時間後脱臭装置を停止させるとファンと光源は同時に停止と消灯にさせるようにしてもよい。又、光源を間欠的に点灯させる方法としてタイマにより一定時間毎に点灯、消灯を繰

り返し行なう方法や1日に1回一定時間点灯させるとか、1日2回点灯させるよう点灯時間を選択できる。さらに本発明による脱臭装置を実装させる機器特有の運転モードと同期させて光源の点灯即ち臭気の分解を行なうよう選択できる。一例を記すと、冷蔵庫に本脱臭装置を実装し、冷蔵庫内の冷却器に付く霜を定期的に取り除霜運転時に光源を点灯させるようにすることもできる。なお光触媒を点灯させるとき光源を吸着材に近づけて設定すると光源点灯時に吸着材を暖めめるので、吸着材に吸収している臭気成分を追い出す作用があり、吸着材のクリーニング効果を高めることができる。実験によれば2ワットの紫外線発生ランプを点灯させ、ファンを停止させると吸着材の温度は周辺の温度より10℃程高くなるので、ファンを停止させて光源を点灯させると、吸着材を暖めめる効果があり、熱により臭気成分の追い出しができる。光源の出力を高めると、前記吸着材の温度上昇を高めるのでより効果的である。光源の近くに設ける光触媒付吸着材の構造はハニカム状の

## 特開平1-189322 (5)

他にも吸着材の表面を大きくれる構造としてスポンジ状、あるいは第10図に示すよう繊維状活性炭などを用いた金網状、あるいは第11図に示すような同心円状、第12図に示すような通風孔を抜いた円筒又は平角の厚い板。第13図に示すような同心角状の光触媒付吸着材を用いることができる。第10図～第13図における22はいずれも複数の通風孔を示し、23はいずれも光触媒付吸着材を示す。脱臭装置の実装にあたり構造はハニカム状、金網状、同心角状など前記構造体のうち単一の構造体あるいは複数の構造体を選択して実装することができる。

以上、記したように光触媒を付加させた吸着材を光源などの光触媒励起源で適時光触媒を励起させることにより、吸着材に吸収された臭気を効率よく酸化分解させることができ、吸着材を常にクリーニングしながら使用することができる。従って脱臭効果を長時間にわたり良好に保持させることができる。

## 〔発明の効果〕

より速く吸着させることができるから脱臭スピードが速くなる効果がある。また吸着材の吸着細孔より充分大きい粒徑をもつ光触媒を吸着材表面に付加させることにより、吸着材の吸着性能をさまざまに脱臭および臭気の分解ができる。これはあたかも砂の上に大粒の砂利をひき、上から水をかけると水は砂に吸着される現象に例えることができ、このときの水が臭気成分であると考えれば容易に吸着現象を説明できる。吸着材の再生は砂の上の砂利を暖めると水分は砂利の熱で蒸気となり蒸発する。このときの蒸気は吸着材から出てくる臭気成分が酸化分解したものと考えられ、光触媒が酸化分解作用を成すものである。

## 〔発明の効果〕

以上述べたとおり、本発明によれば吸着材に臭気成分を集めておき効率よく脱臭できかつ吸着材の再生は吸着材表面に付加、あるいは吸着材に練込んだ光触媒の作用で行なうので再生効果が大である。光触媒を励起させる光源を吸着材に接して設置することにより光源の熱で吸着材を暖めると再生効果があり、吸着材を暖めると吸着した臭

〔実施例〕  
本発明

によれば臭気成分を吸着する吸着材の表面に光触媒を付加するか、又は吸着材に光触媒を練込んで、その近くに前記光触媒を励起させる励起源を設けたことにより吸着材の吸着スピードを有効活用し脱臭スピードを速めるとともに、吸着材に吸着された臭気成分を連続あるいは断続的に酸化分解させることができ、吸着材の吸着性を継続させる効果があり、メンテナンスフリーの脱臭装置を提供できる。吸着材に酸化チタン、酸化タングステン、酸化亜鉛などの金属酸化物の単体またはその複合物を混練したことにより金属酸化物の光触媒作用により太陽光あるいは可視光によっても吸着材に吸着した成分を分解させることができる。従って脱臭は吸着材の吸着作用で行ない、定期的に前に金属酸化物を有する吸着材を太陽光にさらすか、可視光にさらすことにより吸着材をリフレッシュさせることができ、これまで行なわれなかった吸着材の繰返し使用ができる効果が大である。また、吸着材をハニカム構造にしたことにより吸着材の表面積が大きくとれ、臭気成分を

臭気成分を吸着材から出し易くできるので再生スピードを速める効果を有する。

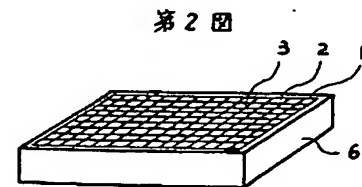
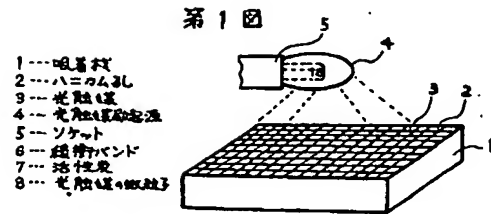
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の脱臭装置の一実施例を示す斜視図、第2図は他の実施例を示す斜視図、第3図は第1図の部分拡大断面図、第4図は光触媒の作用の原理を説明する図、第5図は光触媒の特性図、第6図、第7図は製造工程のフロー図、第8図は本発明の脱臭装置を組み込んだ冷蔵庫の縦断面図、第9図は本発明による脱臭装置の動作を説明する図、第10図～第13図は本発明の他の実施例を示す活性炭の斜視図である。

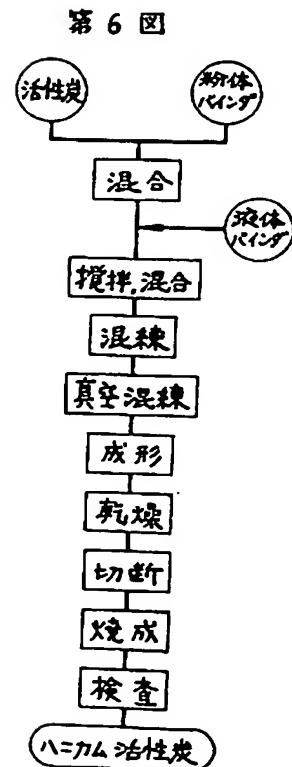
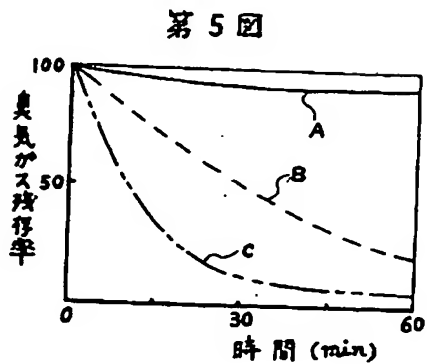
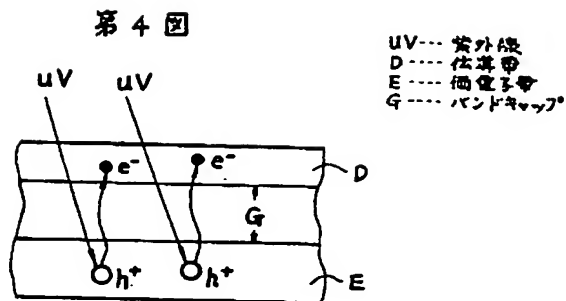
1…吸着材、2…ハニカム孔、3…光触媒、4…光触媒励起源、5…ソケット、6…緩衝バンド、7…活性炭、8…光触媒の微粒子、9…冷蔵庫、10…冷凍室、11…冷蔵室、12…冷気通路、13…脱臭装置、14…ハニカム状活性炭、15…繊維状活性炭、16…光触媒層、17…紫外線ランプ、18、19…遮光板、20…冷却管、21…送風ファン、22…通風孔、23…光触媒

付吸着材。

特開平1-189322 (6)

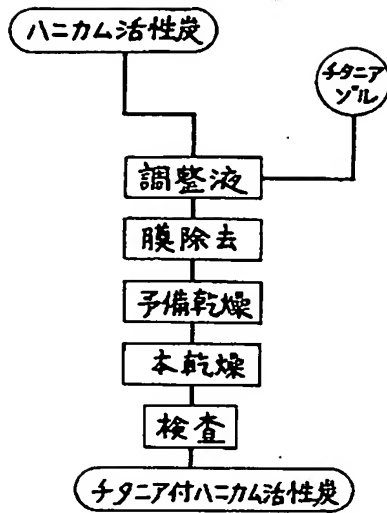


代理人 弁理士 小川勝男

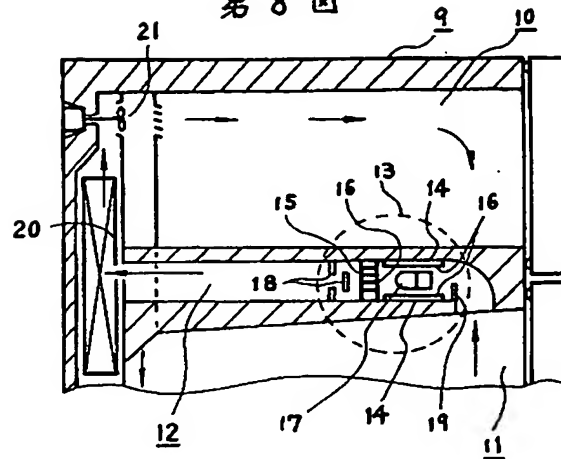


特開平1-189322 (7)

第7図

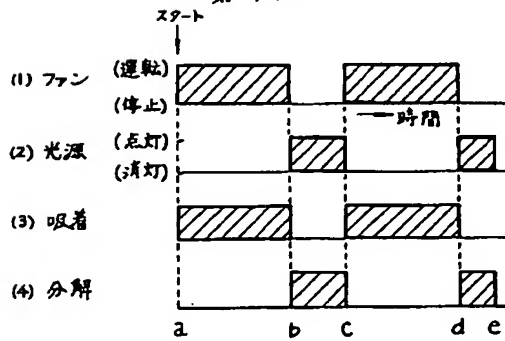


第8図

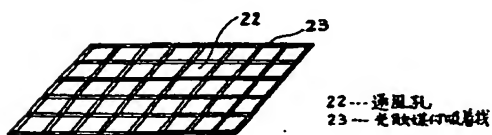


12 --- 冷風通路  
13 --- 脱臭装置  
14, 15 --- 活性炭  
16 --- 光触媒管  
17 --- 紫外線ランプ  
18, 19 --- 透光板

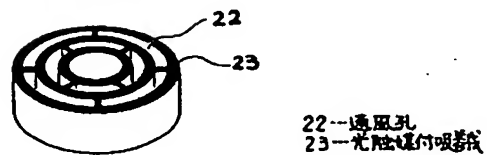
第9図



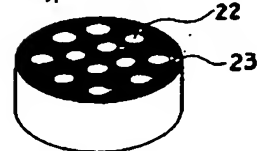
第10図



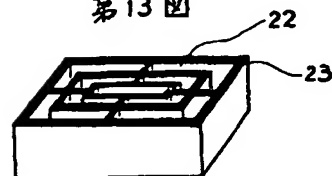
第11図



第12図



第13図



特開平 1-189322 (8)

第 1 頁の続き

⑤Int.Cl. 4

B 01 D 53/38  
F 25 D 23/00

識別記号

3 0 2

庁内整理番号

H-8516-4D  
M-7711-3L

⑦発 明 者 田 中

孝 介

栃木県下都賀郡大平町大字富田800 株式会社日立製作所  
栃木工場内